

DERWENT-ACC-NO: 1990-351336

DERWENT-WEEK: 199812

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Low thermal expansion, heat resisting
crystallised glass
sealant - contains oxide(s) of e.g. silicon,
aluminium,
lithium and zinc

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON ELECTRIC GLASS CO[NIUM]

PRIORITY-DATA: 1989JP-0073642 (March 23, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 02252637 A	October 11, 1990	N/A
004 N/A		
JP 2715138 B2	February 18, 1998	N/A
004 C03C 008/04		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 02252637A	N/A	1989JP-0073642
March 23, 1989		
JP 2715138B2	N/A	1989JP-0073642
March 23, 1989		
JP 2715138B2	Previous Publ.	JP 2252637
N/A		

INT-CL (IPC): C03C008/04, C03C010/14

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02252637A

BASIC-ABSTRACT:

The crystallised glass sealing material has compsn. (by wt.) 58.0-77.0% SiO₂, 16.0-27.0% Al₂O₃, 2.0-5.0% Li₂O, 1.0-4.0% K₂O, 0.5-3.0% ZnO, 0-2.0% MgO, 0-2.5% CaO, and 0-3.0% TiO₂, and beta-silica solid soln. precipitated, as a main crystals, -15 to 25 x 10 power (-7) deg.C coefft. of thermal expansion, at 1000

deg.C heat resistin

temps., and up to 1200 deg.C sealing temps.

USE - For sealing material for high temp. treating tools, heaters,
and engines,
as structural members.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/2te

TITLE-TERMS: LOW THERMAL EXPAND HEAT RESISTANCE CRYSTAL GLASS SEAL
CONTAIN

OXIDE SILICON ALUMINIUM LITHIUM ZINC

DERWENT-CLASS: L01

CPI-CODES: L01-H03;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1990-152470

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2715138号

(45) 発行日 平成10年(1998) 2月18日

(24) 登録日 平成9年(1997)11月7日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C	8/04		C 0 3 C	8/04
	10/14			10/14

請求項の数1(全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平1-73642	(73) 特許権者	999999999 日本電気硝子株式会社 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
(22) 出願日	平成1年(1989) 3月23日	(72) 発明者	坂本 明彦 滋賀県大津市瀬田3丁目1番2号
(65) 公開番号	特開平2-252637	(72) 発明者	渋谷 武宏 滋賀県野洲郡野洲町大字南桜130番地の 145
(43) 公開日	平成2年(1990)10月11日	審査官	前田 仁志
		(56) 参考文献	特開 昭51-76313 (J P, A) 特公 昭49-34727 (J P, B 1)

(54) 【発明の名称】 低膨張耐熱性結晶化ガラス封着材

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】重量百分率でSiO₂ 58.0~77.0%、Al₂O₃ 16.0~27.0%、Li₂O 2.0~5.0%、K₂O 1.0~4.0%、ZnO 0.5~3.0%、MgO 0~2.0%、CaO 0~2.5%、TiO₂ 0~3.0%の組成を有し、β-石英固溶体を主結晶として析出し、耐熱温度が1000℃以上、熱膨張係数が-15~25×10⁻⁷/℃、封着温度が1200℃以下であることを特徴とする低膨張耐熱性結晶化ガラス封着材。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は低い熱膨張係数を有し、耐熱性に優れた材料を封着するのに適した低膨張耐熱性結晶化ガラス封着材に関するものである。

【従来技術とその問題点】

石英ガラス、ガラスセラミック、低膨張セラミック等

2

は低い熱膨張係数を有し、耐熱性にも優れており、高温処理治具、ヒーター、エンジン等の構造部材として広く使用されている。

一般にこれらの構造部材には複雑な形状が要求されるため、一体成形が不可能な場合が多く、この場合まず構造部材の各パーツを形成し、それらを封着材によって封着して所望の形状の構造部材を作製する方法が採られている。

従来よりこの用途の封着材としては、主に封着用ガラスやセラミック封着材が使用されているが、封着用ガラスの熱膨張係数は構造部材のそれに比べて高く、しかも耐熱性が悪いため高い温度に晒されると劣化しやすいという問題があり、またセラミック封着材は焼結時に空隙、クラック等を発生し、高い接着強度が得られにくいと共に封着する際の温度が高いためコスト高になりやす

いという問題があった。

〔発明の目的〕

本発明は上記問題点を鑑みてなされたもので、低膨張で、耐熱性及び封着性に優れ、また焼結時に著しい収縮を起こす事のない封着材を提供することを目的とするものである。

〔発明の構成〕

本発明の低膨張耐熱性結晶化ガラス封着材は、重量百分率でSiO₂ 58.0～77.0%、Al₂O₃ 16.0～27.0%、Li₂O 2.0～5.0%、K₂O 1.0～4.0%、ZnO 0.5～3.0%、MgO 0～2.0%、CaO 0～2.5%、TiO₂ 0～3.0%の組成を有し、β-石英固溶体を主結晶として析出し、耐熱温度が1000℃以上、熱膨張係数が $-15\sim 25\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、封着温度が1200℃以下であることを特徴とする。

本発明の低膨張耐熱性結晶化ガラス封着材は、低膨張のβ-石英固溶体を主結晶として析出し、しかも結晶化度が60%以上であるため、熱膨張係数が低く、且つ高い耐熱性を有している。

また上記組成を有する本発明の結晶化ガラスは、熱処理工程でβ-石英固溶体が析出する際に同時に結晶以外のガラスマトリックス相が軟化して被封着部材と溶着するという特性を有し、さらにセラミック封着材と異なり熱処理工程における収縮率が小さいため封着部に空隙、クラック等が発生しにくい。

以下に本発明の低膨張耐熱性結晶化ガラス封着材の組成範囲を上記のように限定した理由を示す。

SiO₂が58.0%より少ない場合はβ-石英固溶体の析出量が少なくなって熱膨張係数が高くなりすぎると共に耐熱性が悪くなり、77.0%より多い場合はガラスの粘度が高くなって溶融性が悪くなり、さらに異種結晶であるα-クリストバライトが析出して熱膨張係数が高くなりす*

*ざる。

Al₂O₃が16.0%より少ない場合はガラスの耐蝕性が悪くなると共にガラスが冷却中に失透し易くなり、27.0%より多い場合はガラスの粘度が高くなって均一なガラスが得られなくなる。

Li₂Oが2.0%より少ない場合はSiO₂を構成成分とする異種結晶が析出して熱膨張係数が高くなりすぎ、5.0%より多い場合はβ-石英固溶体がβ-スボジュメン固溶体に転移して熱膨張係数が高くなりすぎる。

K₂O及びZnOは封着材の封着性を良好にして封着材の強度を高めるために添加される成分であり、K₂Oは1.0～4.0%、ZnOは0.5～3.0%添加される。K₂Oが1.0%より少ない場合はガラスが軟化しづらく封着性、封着材の強度が低下し、4.0%より多い場合は熱膨張係数が高くなりすぎる。またZnOが0.5%より少ない場合は封着性が悪くなり、3.0%より多い場合は熱膨張係数が高くなりすぎる。

MgO、CaO及びTiO₂も封着性を良好にする成分であり、各々2.0%、2.5%、3.0%まで添加可能であるが、これ以上添加すると結晶性が強くなりすぎて封着できなくなる。

更に上記成分以外にも本発明の封着材の特徴である低膨張、高耐熱性、優れた封着性を損なわない限り、BaO、SrO、As₂O₃、Sb₂O₃等の成分を2%まで、Bi₂O₃を3%まで添加することが可能である。

〔実施例〕

以下に本発明を実施例に基づいて説明する。

表は本発明における結晶化ガラス封着材の組成と封着温度、時間及び熱膨張係数、耐熱温度を示すものである。

表

(重量%)

組成	試料No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂		74.0	71.8	68.0	69.5	67.0	69.6	67.6	68.2	60.9	63.0
Al ₂ O ₃		17.2	16.2	18.2	16.2	19.3	20.5	21.6	20.8	23.8	22.8
Li ₂ O		2.5	4.2	3.5	4.2	3.5	2.2	3.9	4.0	4.0	4.4
K ₂ O		1.5	1.5	3.1	2.8	3.5	2.9	2.9	0.8	1.0	0.8
ZnO		1.0	1.2	3.0	1.2	2.0	1.2	0.5	1.2	2.0	3.0
MgO		0.5	0.5	—	0.5	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	2.0
CaO		—	1.2	—	1.2	0.5	0.3	0.7	1.2	1.2	2.2
TiO ₂		0.9	1.0	—	2.0	0.5	1.0	1.0	1.9	1.0	1.0
BaO		1.0	—	1.0	1.0	—	—	—	—	1.4	0.4
SrO		—	1.0	1.0	—	0.5	—	—	—	—	—
As ₂ O ₃		1.4	1.4	—	1.4	—	1.3	1.3	1.4	1.4	1.4

組成	試料No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sb ₂ O ₃		—	—	2.0	—	1.7	—	—	—	—	—
Bi ₂ O ₃		—	—	0.2	—	0.5	—	—	—	2.8	—
封着温度 (°C)		1200	1200	1150	1150	1070	1070	1030	1100	900	1000
封着時間 (分)		120	120	120	60	60	30	30	30	60	30
熱膨張係数 $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 30~750°C		-12	-10	-5	1	4	11	10	15	20	23
耐熱温度 (°C)		1250	1250	1200	1200	1150	1050	1100	1200	1150	1200

表の試料No.1~10のガラスは次のように調製した。

表に示した組成になるように各原料を酸化物、炭酸塩、硝酸塩等の形態で調合し、均一混合後白金ルツボを用いて電気炉中で1520~1620°Cで5時間熔融した。次にこの熔融ガラスを水中に流して急冷粗砕した後、粉碎して100メッシュ以下の粒径の粉末にした。この粉末の一部を65×5×5mmの角柱に空気圧プレス成形し、残部を有機樹脂バインダーを溶剤に溶かしたビークルを用いて混練してペースト状にした。

角柱に成形した各試料を表の封着条件で熱処理し、その結晶相の解析と熱膨張係数の測定を行ったところ、すべての試料がβ-石英固溶体を主結晶として析出し、熱膨張係数は-12~23×10⁻⁷/°Cであった。

またNo.1~4の試料から作製したペーストを50×7×2mmの2枚の石英ガラス板（熱膨張係数5×10⁻⁷/°C）の端部に塗布して120°Cで乾燥させた後、第1図及び第2図に示すように、2枚の石英ガラス板1,2のペースト3の塗布面1',2'を合わせて5g/cm²の圧力下で表の封着条件で熱処理を行って両者を封着した。さらに同じ条件でNo.5~8の試料から作製したペーストを2枚の結晶化ガラス板（熱膨張係数11×10⁻⁷/°C）に、またNo.9及び10の試料から作製したペーストを2枚のシリコンナイトライド板（熱膨張係数25×10⁻⁷/°C）に塗布して両者を *

* 封着した。

こうして得た各封着体の一端を固定し、他端に50gの荷重をかけて電気炉中で加熱し、封着部が剥離する温度を調べ、それより50°C低い温度を耐熱温度として測定したところ、いずれも1050°C以上の高い耐熱温度を有していた。さらに各封着体を用いてJIS K 6850に準じて引っ張りせん断接着強さを測定したところ、いずれも封着箇所以外の箇所破損し、高い引っ張りせん断接着強さを有していることが確認された。また封着温度はいずれも1200°C以下であることが表から明らかである。

〔発明の効果〕

以上のように本発明による低膨張耐熱性結晶化ガラス封着材は、低膨張であるため熱衝撃、温度勾配による応力が小さく、耐熱性が高いため高温に晒されても劣化が生じにくく、且つ強固な封着を得ることが出来るので高温処理治具、ヒーター、エンジン等の構造部材の封着材として適している。

【図面の簡単な説明】

第1図は石英ガラス板からなる封着体の平面図、第2図はその側面図を示す。

1,2……石英ガラス板

1',2'……塗布面

3……ペースト

【第1図】



【第2図】

